

УДК 621.311.25

В. В. Кухарчук, д. т. н., проф.; В. В. Богачук, к. т. н, доц.; В. Ф. Граняк
ВИЗНАЧЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИЧНИХ ДОВЖИН ОПТИЧНОЇ ХВИЛІ
ДЛЯ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ДОСТОВІРНОГО КОНТРОЛЮ СКЛАДУ
РЕЧОВИНИ

У цій роботі запропоновано метод вибору інформаційної та опорної оптичної хвилі для вимірювання складу речовини оптичними методами та розглянуто перспективи використання різних оптичних діапазонів для експрес-вимірювання складу речовини.

Ключові слова: *рівняння Шрьодінгера, оператор Гамільтона, спектр, квантове число.*

Вступ

Однією з найбільш складних технологічних проблем, що постають перед підприємствами переробної промисловості агропромислового комплексу, є забезпечення автоматизованого контролю вмісту речовини у вихідній продукції. У першу чергу це обумовлюється відсутністю високоточних вимірювальних перетворювачів неелектричних величин в електричні, що могли б бути використані у якості засобів вимірювального контролю систем автоматичного керування технологічними процесами. Така ситуація пояснюється неможливістю використання для вирішення поставленої задачі прямих методів через їх низьку швидкість та значну залежність результатів вимірювання засобів опосередкованого контролю (кондукометричний, діелькометричний, теплофізичний та інші методи) від неінформативних параметрів, таких як температура навколишнього середовища, рівень освітленості виробничих приміщень, електрична та магнітна проникності повітряних прошарків, що знаходяться між вимірювальним пристроєм та об'єктом контролю тощо, а також відсутністю для них адекватних теоретичних моделей [1, 2].

Враховуючи викладене, стає очевидним те, що для забезпечення більш високої вірогідності контролю необхідне використання принципово нових підходів до вирішення поставленої задачі.

Одним із підходів для її вирішення є застосування оптичних методів порівняльного аналізу, проведеного у роботі [3]. Про те, як показує практика, їхнє застосування ускладнюється такими практичними труднощами, що пов'язані з правильністю вибору частоти опорного та вимірювального каналів. Зокрема це обумовлено значною складністю молекулярних спектрів у порівнянні з атомними, що пов'язане зі взаємним накладанням лінійчатих спектрів атомів, які входять до складу молекули, та спектрів міжатомної взаємодії [4].

Постановка задачі

При з'єднанні атомів у молекули їх електронні оболонки об'єднуються. Електромагнітні поля, що виникають у процесі утворення молекули при зближенні електронних оболонок атомів, уже не є сферичними та симетричними, як у атома [4 – 6]. Поява нових ступенів свободи руху молекули відображається на структурі її енергетичних рівнів і, відповідно, на структурі молекулярного спектра [5].

Наявність у молекулі двох або більше позитивно заряджених ядер суттєво ускладнює поведінку системи заряджених частинок. Якщо в атомі за допомогою квантової механіки розглядається розподіл імовірності появи електронів в полі лише одного ядра, то в даному випадку необхідно розглядати, як розподіл імовірності появи електронів в полі двох або більше ядер, так і знаходження ядер в просторі відносно заданої системи координат [4, 6].

У другій половині минулого століття були проведені чисельні та детальні вивчення Наукові праці ВНТУ, 2010, № 2

спектрів випромінювання. Виявилося, що спектри випромінювання молекул складаються з широких розмитих смуг без різких меж [4]. Це обумовлено великою складністю внутрішнього руху в молекулі, так як окрім руху електронів навколо декількох ядер у молекулі відбувається коливальний рух ядер (разом з тими, що обертаються навколо них внутрішніми електронами) навколо положення рівноваги та обертальний рух молекули, як цілого. Звідси випливає, що електронному, коливальному та обертальному руху молекули відповідають три типи рівнів енергії $E_{\text{ел}}$, $E_{\text{кол}}$ та $E_{\text{об}}$, і як наслідок, три типи молекулярних лінійчатих спектрів, що накладаються. А так як лінії в спектрах розміщуються закономірно [5], то, встановивши цю закономірність для молекули речовини, яка є об'єктом контролю, можна отримати вичерпний перелік довжин електромагнітних хвиль оптичної області, що можна використовувати у якості інформативних.

При цьому, знаючи закони поглинання світла, можна теоретично встановити вірогідність поглинання кванта оптичної енергії для будь-якого досить вузького діапазону довжини хвилі. Тоді, за відомим законом розподілу світла, що проходить через оптичний фільтр або випромінюється фотодіодом, за довжиною хвилі, можна пов'язати інтенсивність прохідної чи відбитої хвилі з вмістом контрольованої речовини. Такий підхід дозволяє здійснити перехід від системи експериментальних апроксимованих статичних характеристик сенсора, до можливості теоретичного виведення рівняння перетворення засобу вимірювання, шляхом розв'язання квантового рівняння, що носить статистичний характер.

Аналіз шляхів вирішення задачі

З усіх властивостей атомів і молекул, найбільше значення має їх внутрішня енергія E . Фундаментальним рівнянням, що пов'язує енергію системи з її хвильовою функцією ψ є стаціонарне рівняння Шрьодінгера [5]:

$$\bar{H} \cdot \psi = E \cdot \psi, \quad (1)$$

де \bar{H} – оператор повної енергії (Гамільтона).

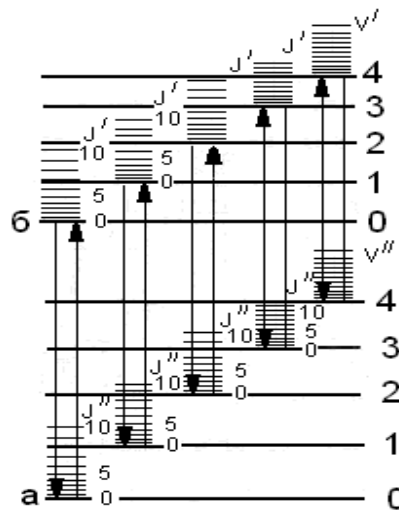


Рис. 1. Схема рівнів енергії двохатомної молекули

Для того, щоб теоретично визначити стаціонарні енергетичні стани системи частинок (атома, молекули, іона), а потім з їх допомогою розрахувати спектри або термодинамічні функції, необхідно скласти для системи оператор Гамільтона \bar{H} та розв'язати рівняння (1). Однак рівняння Шрьоденгера розв'язується лише для найпростіших модельних систем. Для молекули ж рівняння Шрьоденгера настільки ускладнюється, що його точний аналітичний

розв'язок можливий лише для найпростішої двохатомної молекули – іона \dot{I}_2^+ при фіксованому положенні ядер. Тому, для розв'язання поставленої практичної задачі доцільно користуватися наближеним представленням повної хвильової функції молекули у вигляді наступного добутку, що для даного випадку є досить точним [5]:

$$\Psi = \Psi_{\text{ел}} \cdot \Psi_{\text{кол}} \cdot \Psi_{\text{об}}, \quad (2)$$

де множники $\Psi_{\text{ел}}$, $\Psi_{\text{кол}}$ та $\Psi_{\text{об}}$ відповідно відносяться до руху електронів, коливального руху ядер та обертового руху молекули як цілого. Це дозволяє розв'язувати рівняння Шрьодінгера окремо для електронної, коливальної та обертової хвильової функції.

Згідно квантової механіки та наведеного вище наближення (2), енергія усіх видів руху у молекулі може приймати тільки квантовані значення [4, 6, 7]. Тоді повна енергія молекули E може бути представлена у вигляді суми квантових значень енергії, що відповідають трьом видам її внутрішнього руху (рис. 1) [5]. Звідси:

$$E = E_{\text{ел}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{об}} \quad (3)$$

причому, вказані величини відносяться між собою наступним чином [5]:

$$E_{\text{ел}} : E_{\text{кол}} : E_{\text{об}} = 1 : \sqrt{\frac{m}{M}} : \frac{m}{M} \quad (4)$$

де m – маса електрона, а M має порядок маси ядер атомів у молекулі, тобто

$$\frac{m}{M} = 10^{-3} \div 10^{-5} \quad (5)$$

відповідно:

$$E_{\text{ел}} \gg E_{\text{кол}} \gg E_{\text{об}} \quad (6)$$

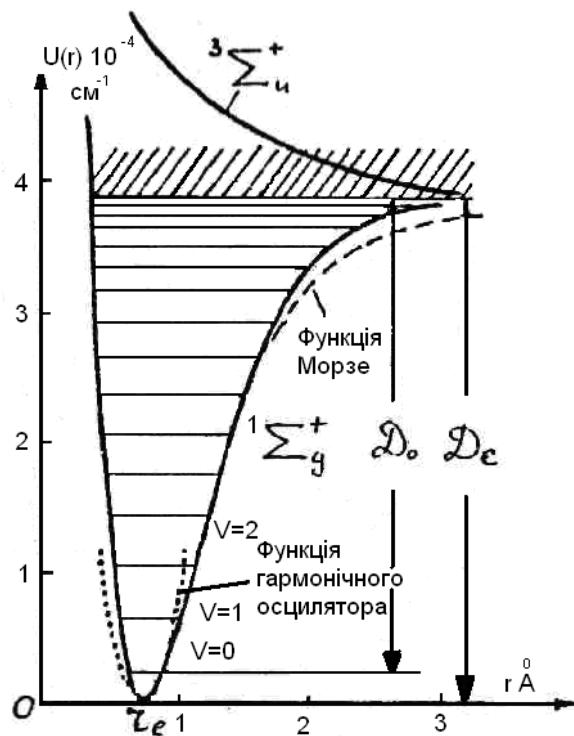


Рис. 2. Дві нижні потенціальні криві для молекули водню

Зазвичай $E_{\text{ел}}$ має порядок кількох еВ (видима та ближня ультрафіолетова область), $E_{\text{кол}} = 10^{-2} \div 10^{-1}$ еВ (ближня інфрачервона область), $E_{\text{об}} = 10^{-5} \div 10^{-3}$ еВ (глибока інфрачервона область) [5]. У відповідності з (6), система рівнів енергії молекули характеризується системою далеко розміщених один від одного енергетичних рівнів. Так на рис.1 а і б відповідають електронним рівням, V' та V'' – квантовим числам коливальних рівнів, а J' та J'' – квантовим числам обертальних рівнів.

Проте при розгляді ряду питань молекулярної спектроскопії не можна не приймати до уваги взаємодію різноманітних видів руху в молекулі. Наприклад, одним з проявів такої взаємодії між рухом електронів та ядер служить залежність електронної енергії від взаємного положення ядер, що приводить до поняття про криві та поверхні потенціальної енергії молекули [5]. Так, при зближенні двох атомів з нескінченності до малих відстаней, їх потенціальна енергія $U(r)$ проходить через мінімум або безперервно збільшується (відштовхувальна потенціальна крива) – рис. 2 [5]. У першому випадку утворюється стійка молекула з між'ядерною відстанню r_e , яка відповідає мінімальній потенціальній енергії. В іншому випадку стійка молекула не утворюється. Кожній молекулі, незалежно від її кількісного та якісного складу, відповідає сімейство кривих потенціальної енергії (включаючи і відштовхуючі криві), взаємне розташування та конкретний вигляд яких є характерними для системи ядер та електронів, що складають молекулу [6, 7].

На рис. 2 зображені дві нижні потенціальні криві для найбільш простої двохатомної молекули водню. З класичної точки зору потенціальну криву можна трактувати як геометричне місце амплітудних положень гармонічного осцилятора в залежності від його енергії. Форма реальних потенціальних кривих отримується зі спектроскопічних експериментальних даних [5]. Для їх аналітичного опису використовуються різноманітні наближені вирази. Однак, у випадку стійкої потенціальної кривої, незалежно від вигляду функції $U(r)$, її можна розкласти в ряд у околі точки r_e [5]:

$$U(r) = U(r_e) + \left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=r_e} (r - r_e) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_e} (r - r_e)^2 + \dots \quad (7)$$

Для невеликих відхилень ядер від положення рівноваги рештою доданків (7) можна знехтувати, а у мінімумі прийняти $\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=r_e} = 0$. Узявши значення $U(r_e)$ за початок відліку, відповідно, можна припустити, що $U(r_e) = 0$. У результаті [5]

$$U(r) = \frac{1}{2} \left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_e} (r - r_e)^2 = \frac{1}{2} K (r - r_e)^2, \text{ де } K = \left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_e} \quad (8)$$

Вираз (8) має такий же вигляд, як і вираз для енергії гармонічного осцилятора з коефіцієнтом пружності K . Підстановка (8) для коливальної енергії E_v у рівняння Шрьодінгера (1) дає такий вираз для коливальної енергії гармонічного осцилятора

$$E_v = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \omega_e h c \quad (9)$$

де $\nu = 1, 2, 3, \dots$ – коливальні квантові числа; ω_e – частота коливань см^{-1} ; h – стала Планка; c – швидкість світла. Вираз (9) може бути використаним для наближених розрахунків коливальної енергії молекул при невеликих відхиленнях від положення рівноваги. А так як згідно з твердженням про короткочасність перебування молекули у збудженому стані [6], та за умови відсутності сильних зовнішніх збуджень, точність значень, що отримані за (9) повністю задовольняють поставленим технічним вимогам.

Для спрощеного випадку, коли об'єктом контролю є двохатомна молекула речовини, з використанням функції Морзе отримуємо [5]:

$$U(r - r_e) = D_e \{1 - \exp[-\beta(r - r_e)]\}^2, \quad (10)$$

де D – енергія дисоціації молекули, відрахована від мінімуму потенціальної кривої (рис.2), де коефіцієнт β визначається, як

$$\beta = \omega_e \left(\frac{2\pi^2 \mu c}{D_e h} \right)^{1/2}, \quad (11)$$

а μ – приведена маса молекули.

Функція Морзе для молекули H_2 представлена на рис. 2 пунктиром. Потенціальній кривій (10) відповідають квантові значення коливальної енергії ангармонічного осцилятора [5, 7].

$$E_v = hc \left[\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \right], \quad (12)$$

де $\omega_e x_e$ – коефіцієнт ангармонічності, cm^{-1} .

Потрібно зазначити, що (12) достатньо точно описує систему рівнів коливальної енергії двохатомної молекули лише з малою ангармонічністю. Для описання молекул з сильно вираженою ангармонічністю (наприклад, H_2) використовуються другий ($\omega_e x_e$), третій і та ін. коефіцієнти ангармонічності.

Для оберальної енергії розв'язок рівняння Шрьодінгера розглянутого найпростішого випадку двохатомної молекули, враховуючи судження наведені вище, можна записати як:

$$E_r = hc [B_v J(J+1)], \quad (13)$$

де B_v – оберальна стала (cm^{-1}) для даного коливального стану v ; J – оберальне квантове число.

При переході молекули з одного рівня оберальної енергії на інший при незмінних електронному та коливальному рівнях спостерігаються чисто оберальні спектри, які, як уже зазначалося вище, лежать у далекій інфрачервоній області. Інфрачервоні коливально-оберальні спектри мають вигляд смуг з вираженою оберальною структурою. Розташування та інтенсивність ліній у спектрах випромінювання і поглинання визначається правилами відбору, вірогідностями переходів та заповненням верхнього (U' , J') та нижнього (U'' , J'') станів молекули. Варто зазначити той факт, що чисто оберальні й коливально-оберальні переходи можливі лише при наявності у молекулі електричного дипольного моменту. Це значно полегшує ідентифікацію яскраво виражених полярних молекул, так як дає можливість використовувати для їх ідентифікації інформаційну хвилю меншої частоти.

Спектри поглинання і випромінювання при переході молекули з одного електронного стану у інший, отримали назву електронних, хоча доцільніше говорити про електронно-коливально-оберальні переходи, так як одночасно з електронним змінюється коливальний та оберальний стан молекули. Звідси, використовуючи (3), (12), (13), систему усіх можливих енергетичних станів двохатомної молекули можна наближено представити так:

$$E = E_e + E_v + E_r = E_e + hc \left[\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \right] + hc [B_v J(J+1)] \quad (14)$$

або, користуючись прийнятим у спектроскопії поняттям термів (тобто енергії, вираженої в одиницях cm^{-1})

$$T = T_e + G(v) + F(J) = T_e + \left[\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \right] + [B_v J(J+1)] \quad (15)$$

де $G(\nu)$, $F(J)$ – загальноприйняті позначення для коливальних і обертальних термів; T_e – терм чисто електронного збудження, який для основного електронного стану приймається рівним нулю.

Хвильові числа можливих електронно-коливально-обертальних переходів виражаються рівнянням [5]:

$$\nu = T' - T'' = T_e + \left[\omega'_e \left(\nu' + \frac{1}{2} \right) - \omega'_e x'_e \left(\nu' + \frac{1}{2} \right) \right] + \left[\omega''_e \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) - \omega''_e x''_e \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) \right] + [B'_v J'(J'+1)] - [B''_v J''(J''+1)], \quad (16)$$

де усі величини з одним штрихом відносяться до стану з більшою енергією (верхнього стану), величини з двома штрихами – до нижнього стану; $\nu = T' - T''$ – хвильове число електронного переходу; $B'_v \neq B''_v$ та враховано той факт, що оберտальна стала змінюється при зміні між'ядерної відстані.

Електронно-обертально-коливальні спектри поглинання та випромінювання спостерігаються для усіх молекул. Сукупність спектральних ліній, що наявні при електронно-коливально-обертальному переході, називається системою смуг, а сам спектр – смугастим, причому частина ліній, що відповідає визначеній різниці коливальних квантових чисел $\nu' - \nu''$, називається смугою. Всередині кожної смуги можна (при достатній роздільній здатності приладу) розрізнити обертальну структуру, що являє собою суперпозицію трьох віток, які однозначно відповідають правилам відбору для обертального квантового числа: $\Delta J = 0, +1, -1$ [6]. Відповідні вітки називаються Р, Q, та R – вітками. У тому місці, де лінії обертальної структури згущаються, знаходиться границя смуги. Виникнення границі обумовлене різницею величин обертальних сталих B'_v та B''_v у рівнянні (16). Абсолютна різниця $|B'_v - B''_v|$ для більшості електронних переходів значно більша, ніж для коливальних (що відбуваються без зміни електронного стану). Тому наявність квантових смуг – характерна особливість електронно-коливально-обертальних спектрів, а в коливально-обертальних ІЧ-спектрах границі майже не спостерігаються.

Для прикладу розглянемо алгоритм дослідження електронно-коливально-обертального спектру поглинання двохатомної молекули йоду. Спектр поглинання, що досліджується, відповідає електронному переходу $^1\sum_g^+ \rightarrow ^3\Pi_{0u}^+$ та лежить в області довгих хвиль $490 < \nu < 650 \text{ нм}$ ($15400 < \nu < 20400 \text{ см}^{-1}$) [5]. Так як при температурах, близьких до кімнатної, та відсутності інших зовнішніх джерел збудження велика частина молекул ($< 65\%$) знаходиться в нижньому коливальному стані $\nu'' = 0$ основного електричного стану $^1\sum_g^+$ [5], то між'ядерна відстань r'_e на 0,4 А більша r''_e [5]. Тому переходи, що спостерігаються, припадають на ліву («круту») вітку потенціальної кривої. В спектрі поглинання спостерігається інтенсивна $\nu'' = 0$ – прогресія з $\nu'' = 0$. Незважаючи на те, що стан з $\nu'' = 1, 2, \dots$ відповідно до розподілу Больцмана менш заселений, імовірність переходів, з цих станів, також достатньо велика [4], та спостерігаються прогресії з $\nu'' = 1, 2$. Відповідно прогресії сходяться до межі дисоціації $\nu_{\text{тр}}$.

При дисоціації з основного електронного стану $^1\sum_g^+$ утворюються не збуджені атоми в станах $^2P_{\frac{3}{2}}$. Енергія збудження атома йоду $(^2P_{\frac{1}{2}} - ^2P_{\frac{3}{2}}) E_A = 7603 \text{ см}^{-1}$.

Якщо провести аналіз коливальної структури даного електронного переходу, тобто виміряти значення хвильових чисел смуг і провести їх розподіл по невизначеним значенням коливальних квантових чисел ν'' та ν' нижнього та верхнього електронних положень, то можна визначити коефіцієнт рівняння (4), знехтувавши попередньо коливальним термом, і таким чином встановити експериментально величину молекулярних сталих T_e , ω'_e , $\omega'_e x'_e$,

ω_e'' , $\omega_e'' x_e''$. Статистичний аналіз експериментальних даних, що підраховує залежності виду (4), з урахуванням наведеного вище спрощення, є складним та потребує опрацювання на ЕОМ, тому наведення його у цій роботі є недоцільним.

Для визначення основної коливальної частоти ω_e та сталої негармонічності $\omega_e x_e$ використовується більш простий спосіб. Визначаються перші різниці $\Delta G_{\nu+\frac{1}{2}}$ сусідніх коливальних термів даного електронного стану, які чисельно рівні різницям хвильових чисел сусідніх смуг даної прогресії та аналізують їх в залежності від ν . З того ж таки описаного вище спрощення при фіксованому значенні ν'' маємо [5]:

$$V(\nu' + 1) - V(\nu') = \Delta G_{\nu+\frac{1}{2}} = \omega_e' - 2\omega_e' x_e' (\nu' + 1). \quad (17)$$

Лінійна залежність $\Delta G_{\nu+\frac{1}{2}}$ від ν дозволяє графічно визначити молекулярні константи ω_e та $\omega_e x_e$. Для підвищення точності отриманих значень доцільно провести регресивний аналіз (17) та визначити коефіцієнт $2\omega_e' x_e'$. Оскільки в спектрі можна виділити прогресії по ν'' , то таким способом можна визначити і молекулярні константи для нижнього електронного стану, у якому і перебуває за умови відсутності активного зовнішнього збуджуючого фактора, основна маса молекул речовини [4, 6, 7].

Висновки

З викладеного вище очевидно, що у загальному випадку визначення довжини опорної та інформаційної хвилі може бути зведено до розв'язання системи рівнянь Шрьодінгера для кожної з наявних у контрольованому продукті речовин. Це дає можливість однозначно визначити найбільш ефективні ділянки спектру поглинання об'єкта контролю, а також забезпечує можливість визначення кількості ліній поглинання, що потрапляють в діапазон інформаційної хвилі. Тоді, за відомим законом поглинання світла для ліній спектру, а також відомим законом розподілу за довжиною інформаційної хвилі відкривається можливість зведення рівняння перетворення такого вимірювального пристрою до статистичного виразу, що за умови достатньої інтенсивності світлового потоку (достатньої кількості світлових квантів за одиницю часу) забезпечує високу точність вимірювання.

Також можна зробити висновок про те, що найбільш ефективною ділянкою спектру для інформаційної хвилі при визначенні кількості речовини, що складається з яскраво виражених полярних молекул, є саме ближня інфрачервона область. Це пов'язано з наявністю у таких молекулах великого електричного дипольного моменту, який робить можливим чисто обертальні та обертально-коливальні енергетичні переходи.

Для вимірювання кількості речовини, що складається з неполярних молекул, найбільш перспективною довжиною інформаційної хвилі є довжини, що відповідають границям обертальних ліній спектру. Це дає можливість, за рахунок наявності великої кількості ліній поглинання, що зосереджені у проміжку інформаційної хвилі, досягнути високої інтенсивності поглинання світла, що призводить до підвищення чутливості вимірювального приладу.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Богачук В. В. Методи та засоби вимірювального контролю порошкоподібних матеріалів: моногр. / В. В. Богачук, Б. І. Мокін – Вінниця: УНІВЕРСУМ-Вінниця, 2008. – 141 с. – ISBN-966-641-245-6
 2. Берлинер М. А. Измерение влажности. – Изд. 2-е, переработанное и дополненное. / М. А. Берлинер – М.: Энергия, 1973. – 420 с.
 3. Кухарчук В. В. Аналіз методів неруйнівного контролю вологості гетерогенних дисперсних діелектриків / В. В. Кухарчук, В. В. Богачук, І. К. Говор, В. Ф. Граняк // Вісник ВПІ. – 2009, №5. – С. 7 – 14.
 4. Матвеев А. Н. Атомная физика: учебное пособие для студентов вузов / А. Н. Матвеев – М.: Высшая
- Наукові праці ВНТУ, 2010, № 2

школа, 1989. – 439 с.

5. Молекулярные спектры [Электронный ресурс]: Словари и энциклопедии на Академике / Режим доступа: http://dic.academic.ru/dic.nsf/enc_physics/1747/%D0%9C%D0%9E%D0%9B%D0%95%D0%9A%D0%A3%D0%9B%D0%AF%D0%A0%D0%9D%D0%AB%D0%95.

6. Сивухин Д. В. Общий курс физики: учебное пособие для вузов. В 5 т. Т. VI. Оптика / Д. В. Сивухин – М.: Физматлит, 2005. – 795 с.

7. Лансберг Г. С. Оптика: учебное пособие для вузов. / Г. С. Лансберг – М.: Физматлит, 2003 г. – 848 с.

Кухарчук Василь Васильович – завідувач кафедри теоретичної електротехніки та електричних вимірювань.

Богачук Володимир Васильович – доцент кафедри електромеханічних систем автоматизації в промисловості і на транспорті.

Граняк Валерій Федорович – студент інституту електроенергетики та електромеханіки.
Вінницький національний технічний університет.